

DERWENT-ACC-NO: 2000-647992

DERWENT-WEEK: 200063

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: (Super)twisted nematic liquid
crystal display, e.g. medium or low multiplexed display,
contains cyanophenyl-alk(en)yl(oxy)-dioxane
and trifluorophenyl cyclohexylcyclohexanecarboxylate
compounds

INVENTOR: SUERMANN, J

PATENT-ASSIGNEE: MERCK PATENT GMBH[MERE]

PRIORITY-DATA: 1999DE-1004660 (February 4, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
DE 10002689 A1		August 10, 2000	N/A
020	C09K 019/06		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
DE 10002689A1	N/A	
2000DE-1002689	January 22, 2000	

INT-CL (IPC): C09K019/06, G02F001/137 , G09F009/35

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 10002689A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - (Super)twisted nematic liquid crystal display
with a tilt angle of
0-30 deg. and twist angle of 22.5-600 deg. is filled with
a nematic liquid
crystal mixture containing
2-(4-cyanophenyl)-5-alk(en)yl(oxy)-1,3-- dioxane(s)

(I) and 3,4,5-trifluorophenyl
trans-4-(trans-4-alk(en)yl(oxy)cy-
clohexyl)-cyclohexane-carboxylate(s) (II).

DETAILED DESCRIPTION - Twisted nematic (TN) or supertwisted
nematic (STN)

liquid crystal display has a cell containing a nematic
liquid crystal (LC)

mixture with positive dielectric anisotropy, electrodes
with alignment films on

the inside of the plates, a tilt angle of 0-30 deg. and a
twist angle of

22.5-600 deg. . The nematic LC mixture consists of:

(a) 15-75 wt.% LC component A of compound(s) with a
dielectric anisotropy of
over +1.5;

(b) 25-85 wt.% LC component B of compound(s) with a
dielectric anisotropy
between -1.5 and +1.5;

(c) 0-20 wt.% LC component D of compound(s) with a
dielectric anisotropy less
than 1.5 and

(d) optionally an optically active component C in such an
amount that the ratio
between the thickness (distance between the plates) and
natural pitch of the
chiral nematic LV mixture is about 0.2-1.3.

The novelty is that the LC mixture contains

2-(4-cyanophenyl)-5-alk(en)yl(-
oxy)-1,3-dioxane(s) (I) and 3,4,5-trifluorophenyl
trans-4-(trans-4-alk(en)-
yl(oxy)cyclohexyl)-cyclohexane-carboxylate(s) (II) of the
formulae (I) and
(II);

R = optionally fluorinated 1-12 carbon (C) alkyl, alkoxy,
alkenyl or
alkenyloxy, in which 1 or 2 non-adjacent CH₂ groups may be
replaced by -O-,
-CH=CH-, -CO-, -OCO- or -COO- without directly linked
oxygen (O) atoms;

L1, L2 = H or F.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for the LC mixture.

USE - The products are twisted nematic (TN) and super twisted nematic (STN) liquid crystal displays (claimed) and are especially useful as medium and low multiplexed STN displays.

ADVANTAGE - The displays have relatively short switching times, especially at low temperature, and very good steepness. The use of compounds (I) and (II) in the mixtures gives low birefringence with simultaneous low threshold voltage and high clearing point.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: E19 L03 P81 P85 U11 U14 V07 W05

CPI-CODES: E07-A04; E10-A15F; E10-G02F1; E10-G02F2;
E10-H01C; E10-H04A1;
E10-H04B1; L03-D01D; L03-G05A;

EPI-CODES: U11-A03A; U14-K01A1G; V07-K10A; W05-E;



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 02 689 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 09 K 19/06
G 02 F 1/137
G 09 F 9/35

②① Aktenzeichen: 100 02 689.3
②② Anmeldetag: 22. 1. 2000
④③ Offenlegungstag: 10. 8. 2000

DE 100 02 689 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:
199 04 660. 3 04. 02. 1999

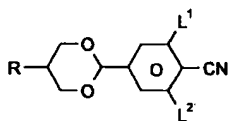
⑦① Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Suermann, Juliane, 64297 Darmstadt, DE

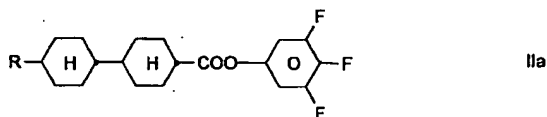
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ TN- und STN-Flüssigkristallanzeigen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft TN- und STN-Flüssigkristallanzeigen sowie die darin verwendeten neuen nematischen Flüssigkristallmischungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



zusammen mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIa



enthalten, worin die einzelnen Reste die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen.

DE 100 02 689 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft verdrehte und hochverdrehte nematische Flüssigkristallanzeigen (englisch: Twisted Nematic, kurz: TN; bzw. Supertwisted Nematic, kurz: STN) mit sehr kurzen Schaltzeiten und guten Steilheiten und Winkelabhängigkeiten sowie die darin verwendeten neuen nematischen Flüssigkristallmischungen.

- 5 TN-Anzeigen sind bekannt, z. B. aus M. Schadt und W. Helfrich, Appl. Phys. Lett., 18, 127 (1971). STN-Anzeigen sind bekannt, z. B. aus EP 0 131 216 B1; DE 34 23 993 A1; EP 0 098 070 A2; M. Schadt und F. Leenhouts, 17. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle (8.-10.04.87); K. Kawasaki et al., SID 87 Digest 391 (20.6); M. Schadt und F. Leenhouts, SID 87 Digest 372 (20.1); K. Katoh et al., Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 26, No. 11, L 1784-L 1786
 10 (1987); F. Leenhouts et al., Appl. Phys. Lett. 50 (21), 1468 (1987); H. A. von Sprang und H. G. Koopman, J. Appl. Phys. 62 (5), 1734 (1987); T. J. Scheffer und J. Nehring, Appl. Phys. Lett. 45 (10), 1021 (1984), M. Schadt und F. Leenhouts, Appl. Phys. Lett. 50 (5), 236 (1987) und E. P. Raynes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters Vol. 4 (1), pp. 1-8 (1986). Der Begriff STN umfaßt hier jedes höher verdrehte Anzeigeelement mit einem Verdrehungswinkel dem Betrage nach zwischen 160° und 360°, wie beispielsweise die Anzeigeelemente nach Waters et al. (C. M. Waters et al., Proc. Soc. Inf. Disp.
 15 (New York) (1985) (3rd Intern. Display Conference, Kobe, Japan), die STN-LCD's (DE OS 35 03 259), S. BE-LCD's (T. J. Scheffer und J. Nehring, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 1021), OMI-LCD's (M. Schadt und F. Leenhouts, Appl. Phys. Lett. 50 (1987), 236, DST-LCD's (EP OS 0 246 842) oder BW-STN-LCD's (K. Kawasaki et al., SID 87 Digest 391 (20.6)).

- STN-Anzeigen zeichnen sich im Vergleich zu TN-Anzeigen durch wesentlich bessere Steilheiten der elektrooptischen
 20 Kennlinie und, bei mittleren und höheren Multiplexraten von beispielsweise 32 bis 64 und mehr, durch bessere Kontrastwerte aus. Dagegen ist in TN-Anzeigen im Allgemeinen der Kontrast aufgrund des besseren Dunkelwertes höher und die Winkelabhängigkeit des Kontrastes geringer als in STN-Anzeigen mit niedrigen Multiplexraten von beispielsweise weniger als 32.

- Von besonderem Interesse sind TN- und STN-Anzeigen mit sehr kurzen Schaltzeiten insbesondere auch bei tieferen
 25 Temperaturen. Zur Erzielung von kurzen Schaltzeiten wurden bisher die Rotationsviskositäten der Flüssigkristallmischungen optimiert unter Verwendung von meist monotropen Zusätzen mit relativ hohem Dampfdruck. Die erzielten Schaltzeiten waren jedoch nicht für jede Anwendung ausreichend.

- Zur Erzielung einer steilen elektrooptischen Kennlinie in den erfindungsgemäßen Anzeigen sollen die Flüssigkristallmischungen relativ große Werte für das Verhältnis der elastischen Konstanten K_{33}/K_{11} , sowie relativ kleine Werte für
 30 $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$ aufweisen, wobei $\Delta\epsilon$ die dielektrische Anisotropie und die dielektrische Konstante senkrecht zur Moleküllängsachse ist.

Über die Optimierung des Kontrastes und der Schaltzeiten hinaus werden an derartige Mischungen weitere wichtige Anforderungen gestellt:

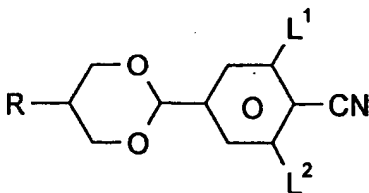
- 35 1. Breites d/p-Fenster
2. Hohe chemische Dauerstabilität
3. Hoher elektrischer Widerstand
4. Geringe Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Schwellenspannung.

- 40 Die erzielten Parameterkombinationen sind bei weitem noch nicht ausreichend, insbesondere für Hochmultiplex-STN-Anzeigen (mit einer Multiplexrate im Bereich von ca. 11400), aber auch für Mittel- und Niedermultiplex-STN (mit Multiplexraten im Bereich von ca. 1164 bzw. 1/16), und TN-Anzeigen. Zum Teil ist dies darauf zurückzuführen, daß die verschiedenen Anforderungen durch Materialparameter gegenläufig beeinflußt werden.

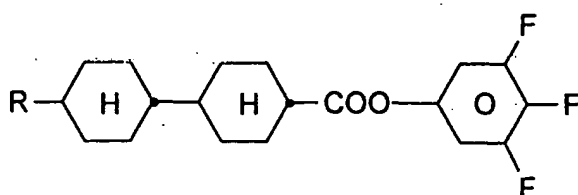
- Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach TN- und STN-Anzeigen, insbesondere für Mittel- und Niedermultiplex-STN-Anzeigen, mit sehr kurzen Schaltzeiten bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, hoher Kennliniensteilheit, guter Winkelabhängigkeit des Kontrastes und niedriger Schwellenspannung, die den oben angegebenen Anforderungen gerecht werden.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, TN- und STN-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße und gleichzeitig kurze Schaltzeiten, insbesondere bei tiefen Temperaturen, und
 50 sehr gute Steilheiten aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man nematische Flüssigkristallmischungen verwendet, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



zusammen mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel IIa



IIa

5

enthalten,
worin

10

R eine gegebenenfalls fluorierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl oder Alkenyloxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und

L¹ und L² jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

15

Die Verwendung der Verbindungen der Formeln I und IIa in den Mischungen für erfindungsgemäße TN- und STN-Anzeigen bewirkt

- niedrige Doppelbrechung, bei gleichzeitig
- niedriger Schwellenspannung und
- hohem Klärpunkt.

20

Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mischungen durch folgende Vorzüge aus,

- sie besitzen eine hohe Steilheit der elektrooptischen Kennlinie,
- sie besitzen eine niedrige Viskosität,
- sie besitzen eine niedrige Temperaturabhängigkeit der Schwellenspannung und Operationsspannung,
- sie bewirken lange Lagerzeiten im Display bei tiefen Temperaturen.

25

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Flüssigkristall-Display mit

30

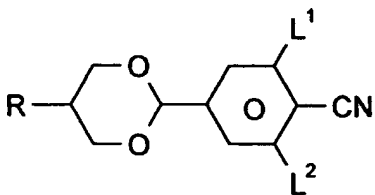
- zwei Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden,
- einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie,
- Elektrodenplatten mit Orientierungsschichten auf den Innenseiten der Trägerplatten,
- einem Anstellwinkel zwischen der Längsachse der Moleküle an der Oberfläche der Trägerplatten und den Trägerplatten von 0 bis 30 Grad, und
- einem Verdrillungswinkel der Flüssigkristallmischung in der Zelle von Orientierungsschicht zu Orientierungsschicht dem Betrag nach zwischen 22,5° und 600°,
- einer nematischen Flüssigkristallmischung bestehend aus
 - a) 15-75 Gew.-% einer flüssigkristallinen Komponente A, bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von über +1,5;
 - b) 25-85 Gew.-% einer flüssigkristallinen Komponente B, bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie zwischen -1,5 und +1,5;
 - c) 0-20 Gew.-% einer flüssigkristallinen Komponente D, bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von unter -1,5 und
 - d) gegebenenfalls einer optisch aktiven Komponente C in einer Menge, daß das Verhältnis zwischen Schichtdicke (Abstand der Trägerplatten) und natürlicher Ganghöhe der chiralen nematischen Flüssigkristallmischung etwa 0,2 bis 1,3 beträgt,

35

45

dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung mindestens eine Verbindung der Formel I enthält,

50

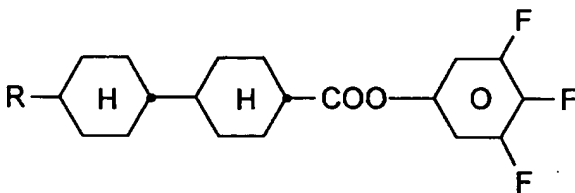


I

55

und die Komponente A der Flüssigkristallmischung mindestens eine Verbindung der Formel IIa enthält

60



IIa

65

worin

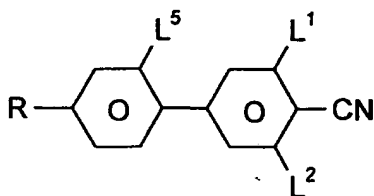
R eine gegebenenfalls fluoriierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl oder Alkenyloxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -CO-, -OCO- oder -COO- ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und

L^1 und L^2 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

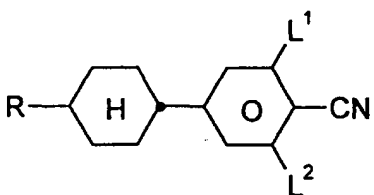
Gegenstand der Erfindung sind auch entsprechende Flüssigkristallmischungen zur Verwendung in TN- und STN-Anzeigen, insbesondere in mittel- und niedrigmultiplexierten STN-Anzeigen.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin L^1 und L^2 H bedeuten, sowie solche, worin L^2 H und L^1 F bedeuten.

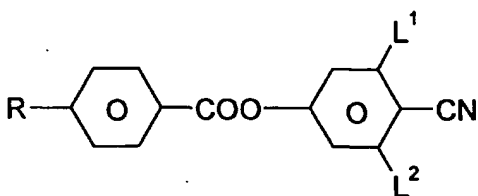
Die Komponente A enthält vorzugsweise eine oder mehrere Cyanoverbindungen der folgenden Formeln



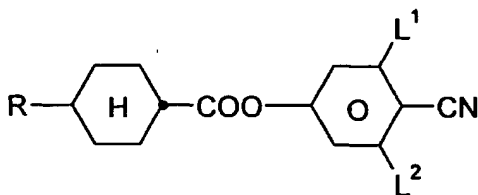
IIIa



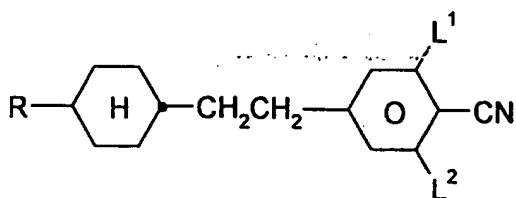
IIIb



IIIc

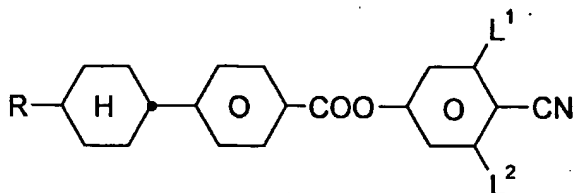


IIId



IIIe

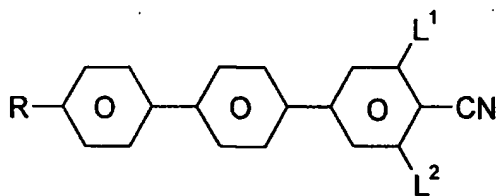
5



IIIf

10

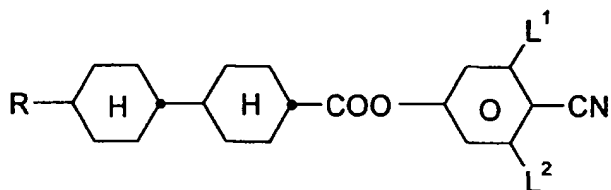
15



IIIg

20

25



IIIh

30

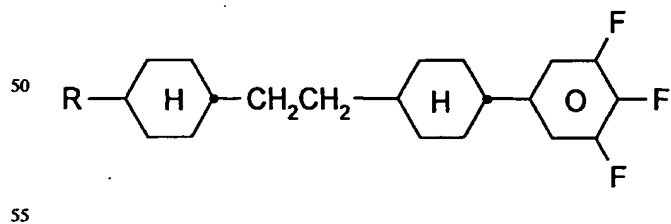
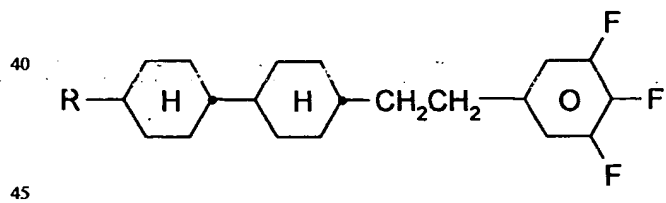
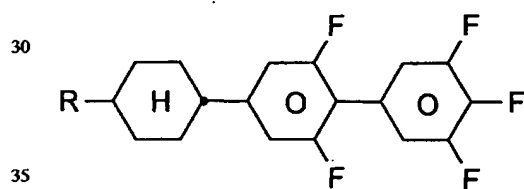
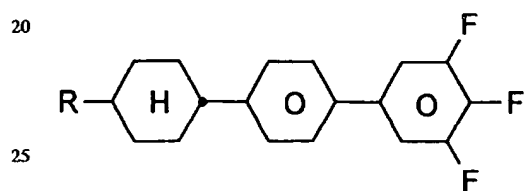
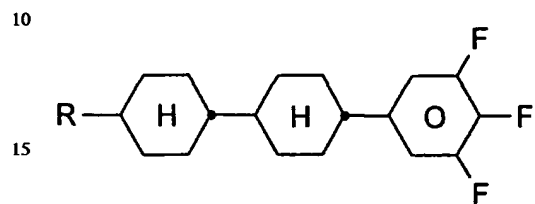
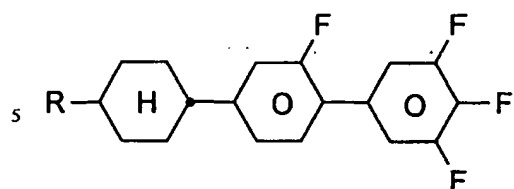
35

worin R eine der in Formel IIa angegebenen Bedeutungen besitzt und L^1 und L^2 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten. R bedeutet in diesen Verbindungen besonders bevorzugt Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind Mischungen, die eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IIIc und/oder IIIf, insbesondere solche, worin L^1 und/oder L^2 F bedeuten, enthalten.

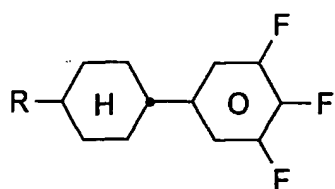
Weiterhin bevorzugt sind Mischungen, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIIh enthalten, worin L^2 H und L^1 H oder F, insbesondere F, bedeutet.

Die Komponente A enthält neben den Verbindungen der Formel IIa vorzugsweise eine oder mehrere 3,4,5-Trifluorphenylverbindungen der folgenden Formeln



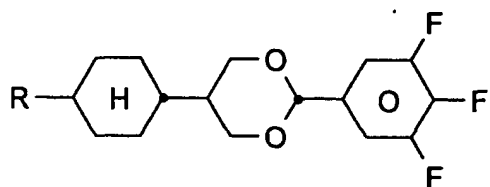
60

65



IIh

5

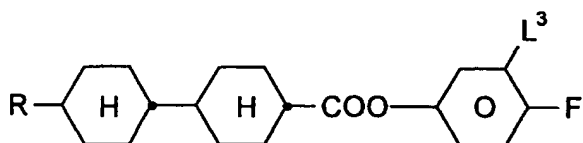


IIi

10

15

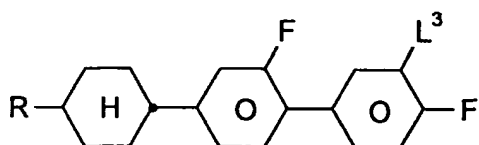
sowie gegebenenfalls eine oder mehrere Verbindungen mit polarer Endgruppe der folgenden Formeln



II*a

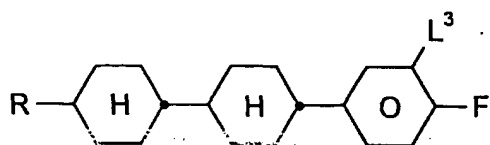
20

25



II*b

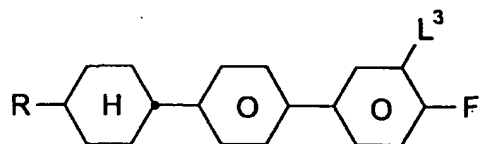
30



II*c

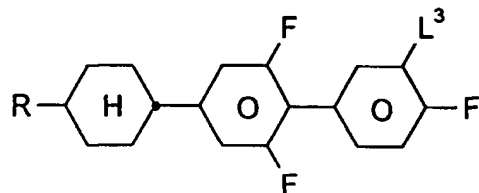
35

40



II*d

45



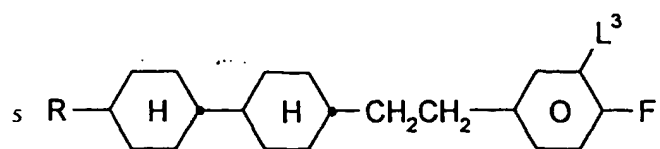
II*e

50

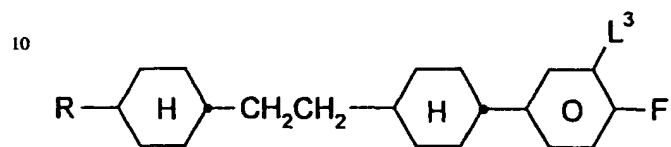
55

60

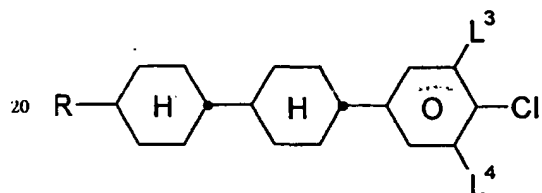
65



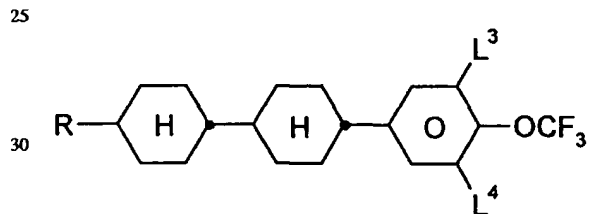
II*f



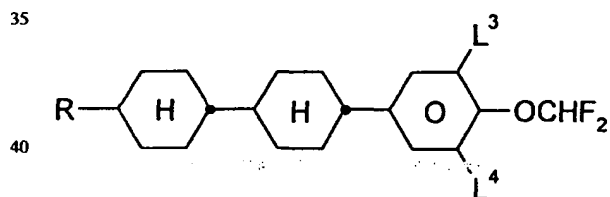
II*g



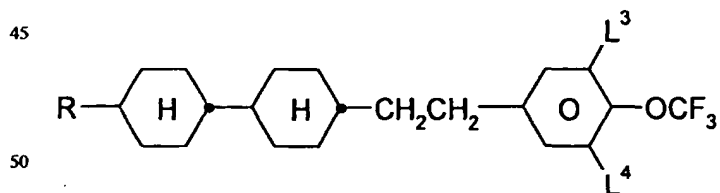
II*h



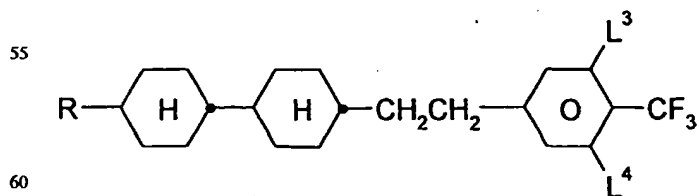
II*i



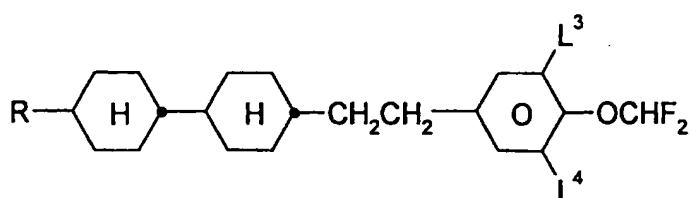
II*k



II*m

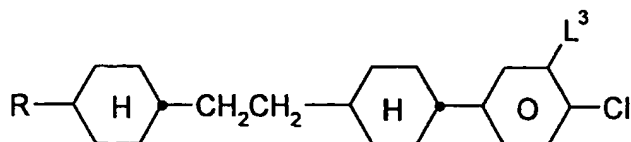


II*n



II*o

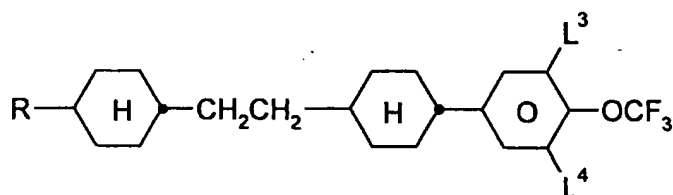
5



II*p

10

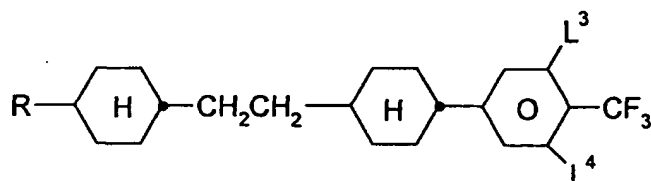
15



II*q

20

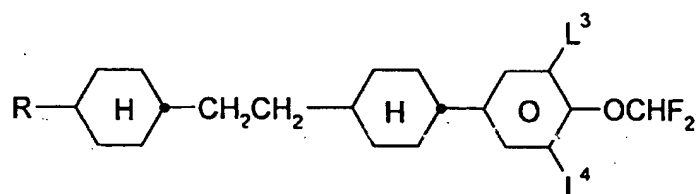
25



II*r

30

35



II*s

40

worin R eine der in Formel IIa angegebenen Bedeutungen besitzt und L^3 und L^4 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten. R bedeutet in diesen Verbindungen besonders bevorzugt Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen.

45

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln IIb, IIc, IId, IIf, III und II*i, insbesondere der Formeln IIb, IIc, III und II*i.

Die einzelnen Verbindungen der Formeln I, II und III bzw. deren Unterformeln oder auch andere Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen TN- und STN-Anzeigen verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

50

Bevorzugte Flüssigkristallmischungen enthalten eine oder mehrere Verbindungen der Komponente A vorzugsweise in einem Anteil von 15 bis 75%, besonders bevorzugt von 20% bis 65%. Diese Verbindungen besitzen eine dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon \geq +3$, insbesondere $\Delta\epsilon \geq +8$, besonders bevorzugt $\Delta\epsilon \geq +12$.

Weitere bevorzugte Mischungen enthalten

55

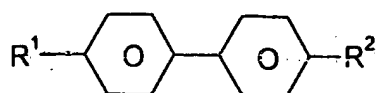
- eine oder mehrere, insbesondere zwei bis vier Verbindungen der Formel I,
- eine oder mehrere, insbesondere eine, zwei oder drei Verbindungen der Formel IIa,
- eine oder mehrere, insbesondere zwei bis fünf Verbindungen der Formeln IIc, IIb, IIIc und/oder IIIh.

Bevorzugte Flüssigkristallmischungen enthalten ein oder mehrere Verbindungen der Komponente B, vorzugsweise 25 bis 85%. Die Verbindungen der Gruppe B zeichnen sich insbesondere durch ihre niedrigen Werte für die Rotationsviskosität γ_1 aus.

60

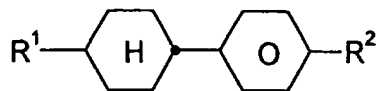
Die Komponente B vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Zweiringverbindungen der folgenden Formeln

65



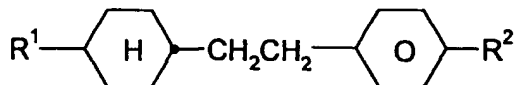
IV1

5



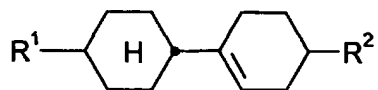
IV2

10



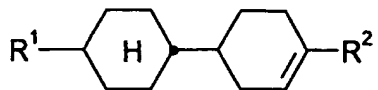
IV3

15



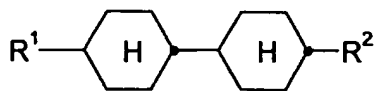
IV4

20



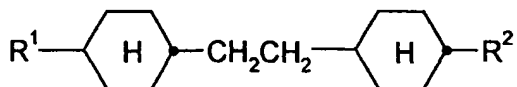
IV5

25



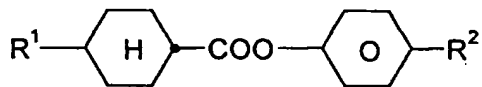
IV6

30



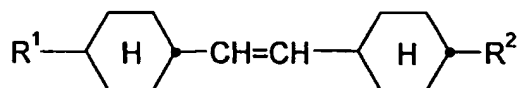
IV7

35



IV8

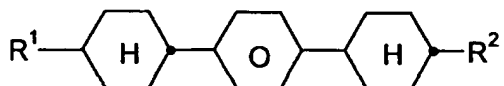
40



IV9

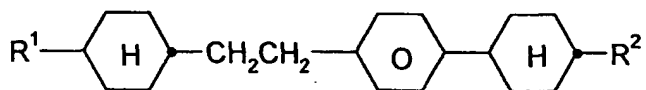
45

und/oder eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Dreiringverbindungen der folgenden Formeln



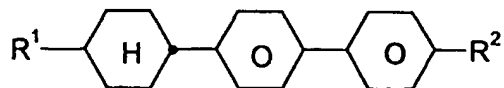
IV10

50



IV11

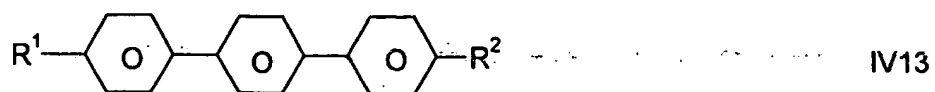
55



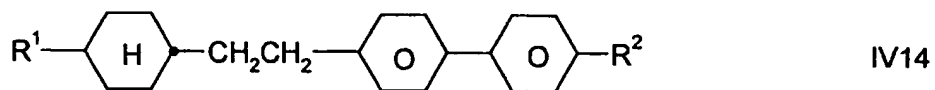
IV12

60

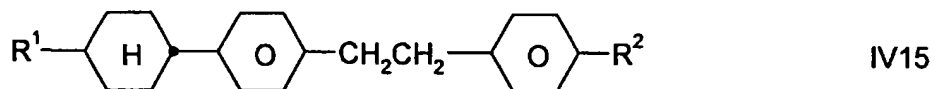
65



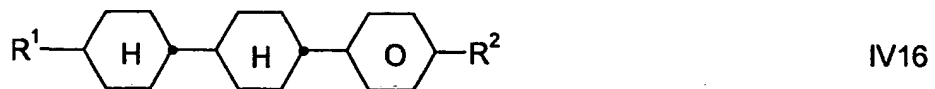
5



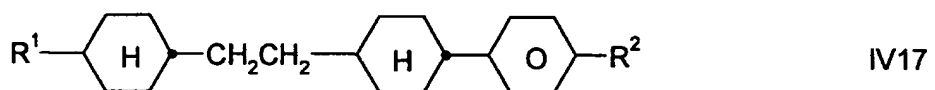
10



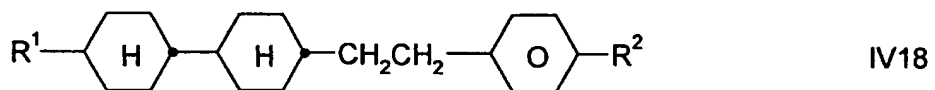
15



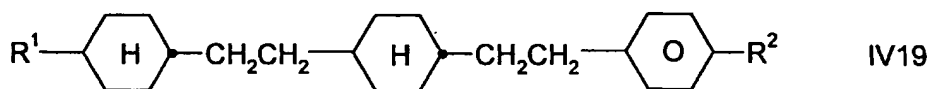
20



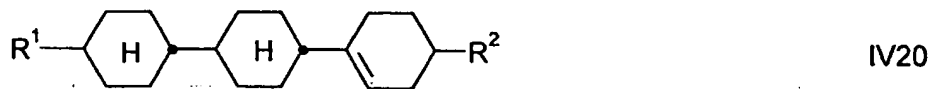
25



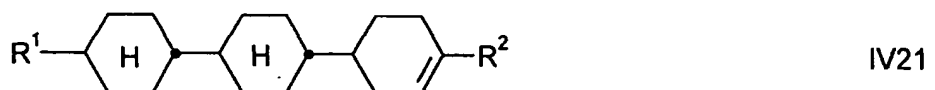
30



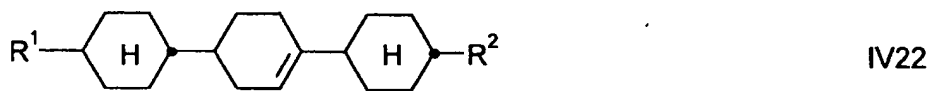
35



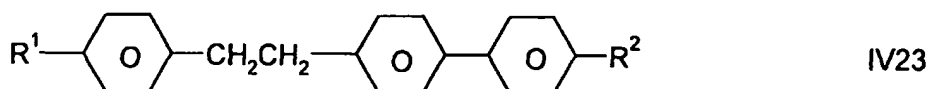
40



45



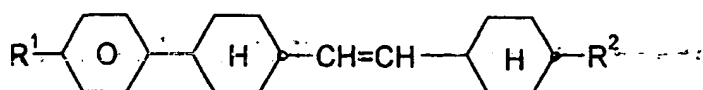
50



55

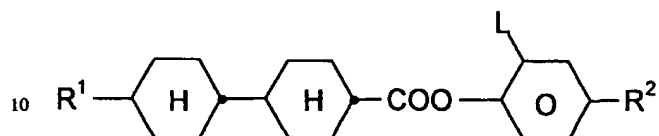
60

65



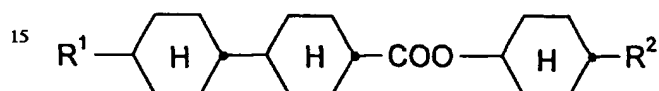
IV24

5



IV32

10

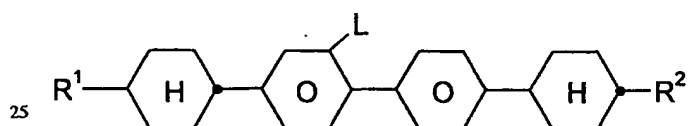


IV33

15

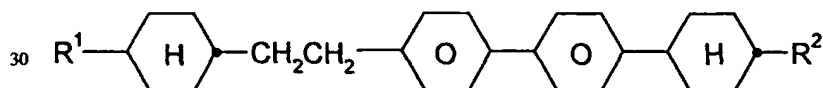
und/oder eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Vierringverbindungen der folgenden Formeln

20



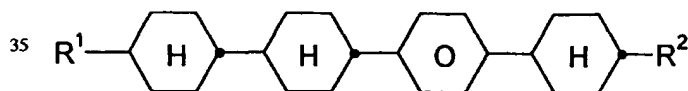
IV25

25



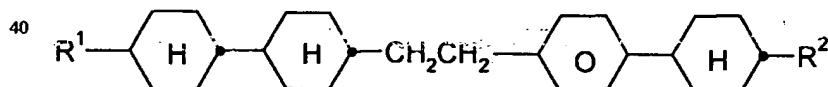
IV26

30



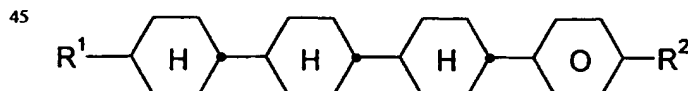
IV27

35



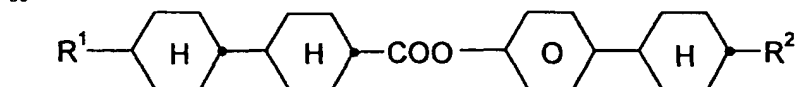
IV28

40



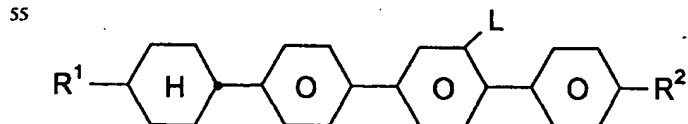
IV29

45



IV30

50



IV31

55

worin R^1 und R^2 die für R in Formel IIa angegebene Bedeutung haben, L H oder F bedeutet, und die 1,4-Phenylengruppen in IV10 bis IV19 und IV23 bis IV32 jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein können.

60

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln IV25 bis IV31, worin R^1 Alkyl und R^2 Alkyl oder Alkoxy, insbesondere Alkoxy, jeweils mit 1 bis 7 C-Atomen, bedeutet. Ferner bevorzugt sind Verbindungen der Formel IV25 und IV31, worin L F bedeutet.

65

R^1 und R^2 in den Verbindungen der Formeln IV1 bis IV30 bedeuten besonders bevorzugt geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen.

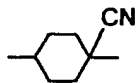
Die flüssigkristallinen Mischungen enthalten gegebenenfalls eine optisch aktive Komponente C in einer Menge, daß das Verhältnis zwischen Schichtdicke (Abstand der Trägerplatten) und natürlicher Ganghöhe der chiralen nematischen Flüssigkristallmischung größer 0,2 ist. Für die Komponente stehen dem Fachmann eine Vielzahl, zum Teil kommerziell erhältlicher chiraler Dotierstoffe zur Verfügung z. B. wie Cholesterylnonanoat, S-811 der Merck KGaA, Darmstadt und CB15 (BDH, Poole, UK). Die Wahl der Dotierstoffe ist an sich nicht kritisch.

Der Anteil der Verbindungen der Komponente C beträgt vorzugsweise 0 bis 10%, insbesondere 0 bis 5%, besonders bevorzugt 0 bis 3%.

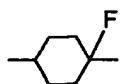
Die erfindungsgemäßen Mischungen können auch gegebenenfalls bis zu 20% einer oder mehrerer Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von weniger als -2 (Komponente D) enthalten.

Falls die Mischungen Verbindungen der Komponente D enthalten, so sind dies vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen mit dem Strukturelement 2,3-Difluor-1,4-phenylen, z. B. Verbindungen gemäß DE-OS 38 07 801, 38 07 861, 38 07 863, 38 07 864 oder 38 07 908. Besonders bevorzugt sind Tolane mit diesem Strukturelement gemäß der Internationalen Patentanmeldung PCT/DE 88/00133.

Weitere bekannte Verbindungen der Komponente D sind z. B. Derivate der 2,3-Dicyanhydrochinone oder Cyclohexanderivate mit dem Strukturelement



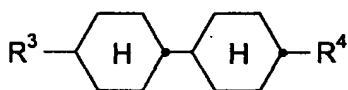
oder



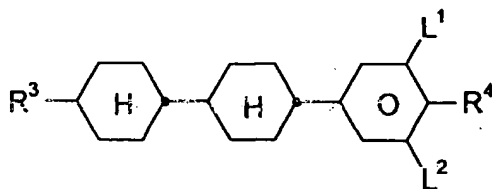
gemäß DE-OS 32 31 707 bzw. DE-OS 34 07 013.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigen keine Verbindungen der Komponente D.

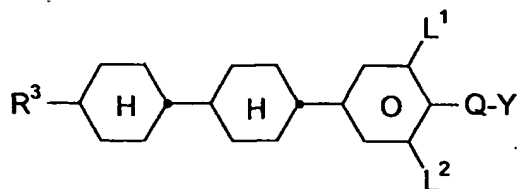
Eine weitere bevorzugte Ausführungsform bezieht sich auf erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen, welche eine oder mehrere Alkenylverbindungen der folgenden Formeln enthalten



V-1



V-2



V-3

worin

R³ eine Alkenylgruppe mit 2 bis 7 C-Atomen,

R⁴ eine der für R angegebenen Bedeutungen, oder, falls m 1 ist, gegebenenfalls auch Q-Y,

Q CF₂, OCF₂, CFH, OCFH oder eine Einfachbindung,

Y F oder Cl,

m 0 oder 1, und

L¹ und L² jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße TN- und STN-Anzeigen, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel V-1 enthalten.

In den Formeln V-1, V-2 und V-3, bedeutet R³ besonders bevorzugt 1 E-alkenyl oder 3 E-alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen.

Die Verbindungen der Formeln V-1 und V-2 mit einer dielektrischen Anisotropie von -1.5 bis +1.5 sind der oben definierten Komponente B zuzuordnen. Die polaren Verbindungen der Formel I-2 und insbesondere der Formel I-3 mit ei-

ner dielektrischen Anisotropie von mehr als +1.5 sind der oben definierten Komponente A zuzuordnen.

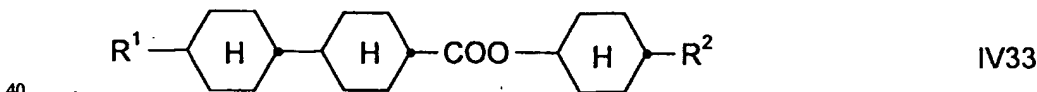
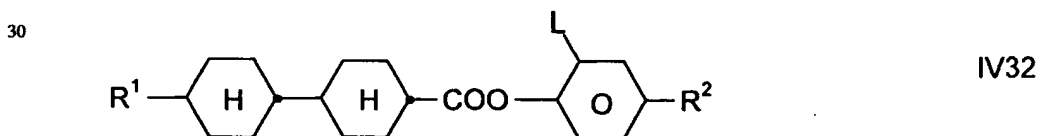
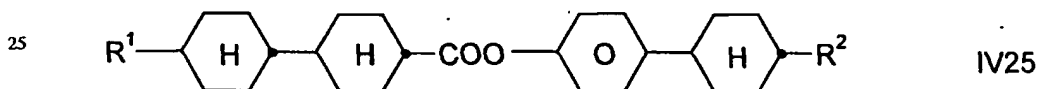
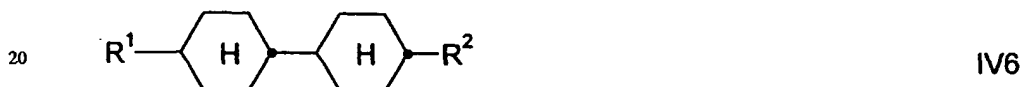
Die Verwendung von Verbindungen der Formeln V-1 bis V-3 führt in den erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen zu besonders niedrigen Werten der Rotationsviskosität und zu TN- und STN-Anzeigen mit einer hohen Steilheit und schnellen Schaltzeiten insbesondere bei niedrigen Temperaturen.

- 5 Der Ausdruck "Alkenyl" in der Bedeutung von R, R¹, R², R³ und R⁴ umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen, im Falle von R, R¹ und R² mit 2-12, im Falle von R³ und R⁴ mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl, und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl.

- Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Mischungen

- 15 – 5 bis 45%, insbesondere 8 bis 30% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I,
– 2 bis 50%, insbesondere 5 bis 35% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel IIa,
– eine oder mehrere Verbindungen der Formel I, worin L¹ und L² H bedeuten,
– eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Formeln



- 40 worin R¹, R² und L die bevorzugten Bedeutungen, die unter Verbindungen der Komponente B genannt sind, besitzen, und L in Formel IV32 besonders bevorzugt F bedeutet. Der Anteil dieser Verbindungen in den Flüssigkristallmischungen liegt vorzugsweise bei 10 bis 45%, insbesondere bei 15 bis 40%,

- 45 – wenigstens zwei Verbindungen der Formel IIIc, und gegebenenfalls zusätzlich wenigstens eine Verbindung der Formel IIIb und/oder IIIf, worin L¹ und/oder L² F bedeuten. Der Anteil dieser Verbindungen in den Flüssigkristallmischungen liegt vorzugsweise bei 7 bis 50%, insbesondere bei 10 bis 40%;
– eine oder mehrere Verbindungen der Formel V-1.

Weitere besonders bevorzugte Ausführungsformen beziehen sich auf Flüssigkristallmischungen, die

- 50 – insgesamt drei bis 6 Verbindungen der Formeln I und IIa enthalten, wobei der Anteil dieser Verbindungen an der gesamten Mischung 25 bis 65%, insbesondere 30 bis 55% beträgt,
– mehr als 20% an Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, insbesondere mit $\Delta\epsilon \geq +12$, enthalten,
– im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I, IIa, IIc, IIIc, IV25, und IV33 und gegebenenfalls IIIb, IIIf und IV32 bestehen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen zeichnen sich insbesondere beim Einsatz in TN- und STN-Anzeigen mit hohen Schichtdicken durch sehr niedrige Summenschaltzeiten aus ($t_{ges} = t_{on} + t_{off}$).

- Die in den erfindungsgemäßen TN- und STN-Zellen verwendeten Flüssigkristallmischungen sind dielektrisch positiv mit $\Delta\epsilon \geq 1$. Besonders bevorzugt sind Flüssigkristallmischungen mit $\Delta\epsilon \geq 3$, insbesondere mit $\Delta\epsilon \geq 5$.

- Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen weisen günstige Werte für die Schwellenspannung V1010120 und für die Rotationsviskosität γ_1 auf. Ist der Wert für den optischen Wegunterschied $d \cdot \Delta n$ vorgegeben, wird der Wert für die Schichtdicke d durch die optische Anisotropie Δn bestimmt. Insbesondere bei relativ hohen Werten für $d \cdot \Delta n$ ist i.a. die Verwendung erfindungsgemäßer Flüssigkristallmischungen mit einem relativ hohen Wert für die optische Anisotropie bevorzugt, da dann der Wert für d relativ klein gewählt werden kann, was zu günstigeren Werten für die Schaltzeiten führt. Aber auch solche erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigen, die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischungen mit kleineren Werten für Δn enthalten, sind durch vorteilhafte Werte für die Schaltzeiten gekennzeichnet.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen sind weiter durch vorteilhafte Werte für die Steilheit der elektroop-

tischen Kennlinie gekennzeichnet, und können insbesondere bei Temperaturen über 20°C mit hohen Multiplexraten betrieben werden. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen eine hohe Stabilität und günstige Werte für den elektrischen Widerstand und die Frequenzabhängigkeit der Schwellenspannung auf. Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigen weisen einen großen Arbeitstemperaturbereich und eine gute Winkelabhängigkeit des Kontrastes auf.

Der Aufbau der erfindungsgemäßen Flüssigkristall-Anzeigeelemente aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit einer solchen Oberflächenbehandlung, daß die Vorzugsorientierung (Direktor) der jeweils daran angrenzenden Flüssigkristall-Moleküle von der einen zur anderen Elektrode gewöhnlich um betragsmäßig 160° bis 720° gegeneinander verdreht ist, entspricht der für derartige Anzeigeelemente üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwandlungen und Modifikationen der TN- und STN-Zelle, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente sowie die zusätzliche Magnete enthaltenden Anzeigeelemente.

Der Oberflächentiltwinkel an den beiden Trägerplatten kann gleich oder verschieden sein. Gleiche Tiltwinkel sind bevorzugt. Bevorzugte TN-Anzeigen weisen Anstellwinkel zwischen der Längsachse der Moleküle an der Oberfläche der Trägerplatten und den Trägerplatten von 0° bis 7°, vorzugsweise 0,01° bis 5°, insbesondere 0,1 bis 2° auf. In den STN-Anzeigen ist der Anstellwinkel bei 1° bis 30°, vorzugsweise bei 1° bis 12° und insbesondere bei 3° bis 10°.

Der Verdrehungswinkel der TN-Mischung in der Zelle liegt dem Betrag nach zwischen 22,5° und 170°, vorzugsweise zwischen 45° und 130° und insbesondere zwischen 80° und 115°. Der Verdrehungswinkel der STN-Mischung in der Zelle von Orientierungsschicht zu Orientierungsschicht liegt dem Betrag nach zwischen 100° und 600°, vorzugsweise zwischen 170° und 300° und insbesondere zwischen 180° und 270°.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z. B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0–15% pleochroitische Farbstoffe zugesetzt werden.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Alkenylreste weisen die trans-Konfiguration auf. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich der in der untenstehenden Tabelle angegebene Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 , L^2 und L^3 .

Code für R^1 , R^2 , L^1 , L^2 , L^3	R^1	R^2	L^1	L^2	L^3
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
nOm	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
nO.m	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H	H
n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	H
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	F
nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F	F
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H	H
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	H	F
nmF	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	F	H	H
nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H	H
n-Vm	C_nH_{2n+1}	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H	H
nV-Vm	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H	H

Die TN- und STN-Displays enthalten vorzugsweise flüssigkristalline Mischungen, die sich aus ein oder mehreren Verbindungen aus den Tabellen A und B zusammensetzen.

Tabelle A

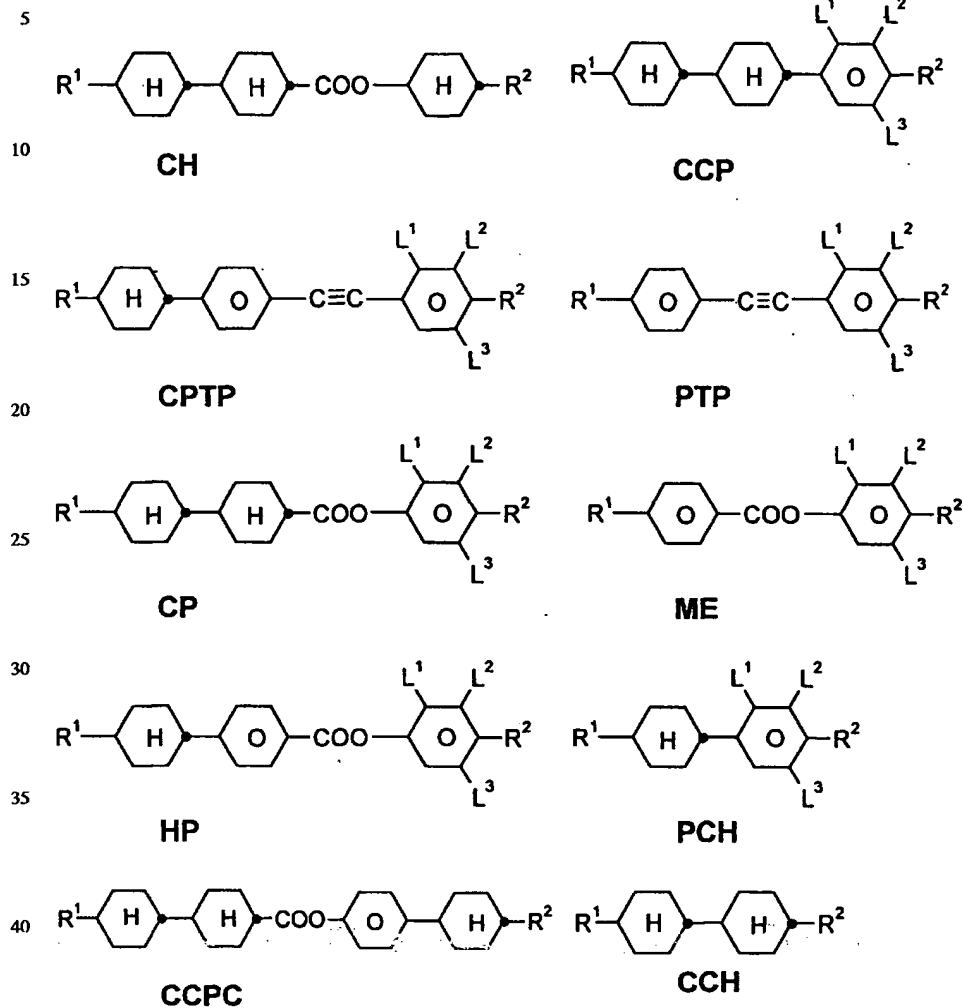
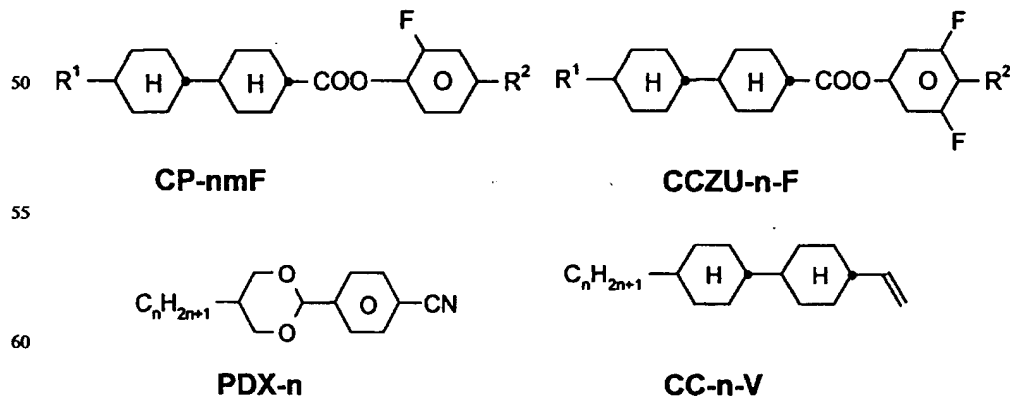
(L¹, L², L³ = H oder F)

Tabelle B



Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Es bedeutet

- 65 Klp. Klärpunkt (Phasenübergangs-Temperatur nematisch-isotrop),
 S-N Phasenübergangs-Temperatur smektisch-nematisch,
 Visk. Fließviskosität (mm²/s, soweit nicht anders angegeben, bei 20°C),
 Δn optische Anisotropie (589 nm, 20°C)

DE 100 02 689 A 1

steep Kennliniensteilheit = $(V_{90}/V_{10} - 1) \cdot 100 [\%]$

V_{10} Schwellenspannung = charakteristische Spannung bei einem relativen Kontrast von 10%,

V_{90} charakteristische Spannung bei einem relativen Kontrast von 90%,

$$t_{ave} = \frac{t_{on} + t_{off}}{2} \text{ (mittlere Schaltzeit)}$$

5

t_{on} Zeit vom Einschalten bis zur Erreichung von 90% des maximalen Kontrastes,

t_{off} Zeit vom Ausschalten bis zur Erreichung von 10% des maximalen Kontrastes,

Mux Multiplexrate

10

t_{store} Tieftemperatur-Lagerstabilität in Stunden (-20°C , -30°C , -40°C)

Vor- und nachstehend sind alle Temperaturen in $^{\circ}\text{C}$ angegeben. Die Prozentzahlen sind Gewichtsprozent. Alle Werte beziehen sich auf 20°C , soweit nicht anders angegeben. Die Ansteuerung der Anzeigen erfolgt, soweit nicht anders angegeben, nicht multiplexiert. Die Verdrillung (twist) beträgt 90° , soweit nicht anders angegeben.

15

Beispiel 1

Eine TN- und STN-Mischung bestehend aus

20

ME2N.F	5.00%
ME3N.F	6.00%
ME4N.F	6.00%
PDX-3	5.00%
PDX-4	5.00%
CCZU-2-F	6.00%
CCZU-3-F	13.00%
CCZU-5-F	6.00%
CCP-2F.F.F	11.00%
CCP-3F.F.F	11.00%
CH-33	4.00%
CH-35	4.00%
CH-43	4.00%
CH-45	4.00%
CC-5-V	6.00%
CCPC-33	4.00%

25

30

35

Klärpunkt: 89.5°C

Δn : 0.0906

Visk.: 21

V_{10} : 0.96 V

steep: 51.0

40

45

Beispiel 2

Eine TN- und STN-Mischung bestehend aus

ME2N.F	2.00%
ME3N.F	2.00%
ME4N.F	4.00%
HP-3N.F	3.00%
HP-4N.F	3.00%
PDX-3	10.00%
PDX-4	10.00%
CCZU-2-F	7.00%
CCZU-3-F	14.00%
CCZU-5-F	7.00%
CCP-2F.F.F	7.00%
CCP-3F.F.F	7.00%
CC-5-V	6.00%
CH-33	4.00%
CH-35	4.00%
CH-43	4.00%
CH-45	4.00%
CCPC-34	2.00%

50

55

60

65

Klärpunkt: 91°C

 Δn : 0.0915 V_{10} : 1.00 V

steep: 53.0

5

Patentansprüche

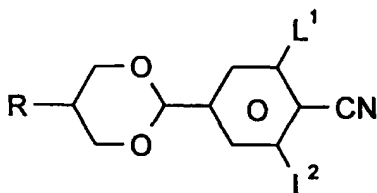
1. TN- oder STN-Flüssigkristallanzeige mit

- zwei Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden,
- einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie,
- Elektrodenschichten mit Orientierungsschichten auf den Innenseiten der Trägerplatten,
- einem Anstellwinkel zwischen der Längsachse der Moleküle an der Oberfläche der Trägerplatten und den Trägerplatten von 0 Grad bis 30 Grad, und
- einem Verdrehungswinkel der Flüssigkristallmischung in der Zelle von Orientierungsschicht zu Orientierungsschicht dem Betrag nach zwischen 22,5° und 600°,
- einer nematischen Flüssigkristallmischung bestehend aus
 - a) 15–75 Gew.-% einer flüssigkristallinen Komponente A, bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von über +1,5;
 - b) 25–85 Gew.-% einer flüssigkristallinen Komponente B, bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie zwischen –1,5 und +1,5;
 - c) 0–20 Gew.-% einer flüssigkristallinen Komponente D, bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von unter –1,5 und
 - d) gegebenenfalls einer optisch aktiven Komponente C in einer Menge, daß das Verhältnis zwischen Schichtdicke (Abstand der Trägerplatten) und natürlicher Ganghöhe der chiralen nematischen Flüssigkristallmischung etwa 0,2 bis 1,3 beträgt,

25

dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung mindestens eine Verbindung der Formel I,

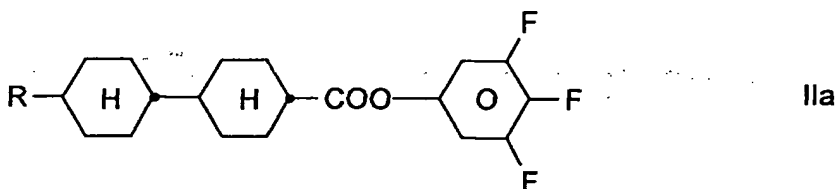
30



35

und mindestens eine Verbindung der Formel IIa enthält

40



45

worin

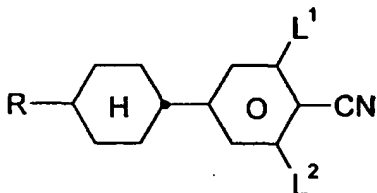
R eine gegebenenfalls fluorierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkenyl oder Alkenyloxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch –O–, –CH=CH–, –CO–, –OCO– oder –COO– so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und

50

L¹ und L² jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

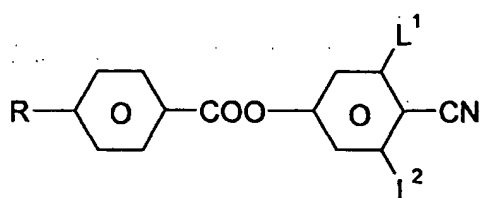
2. Flüssigkristallanzeige nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Formeln enthält

55



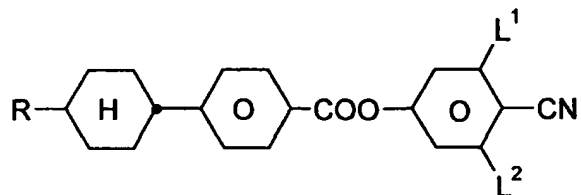
60

65



IIIc

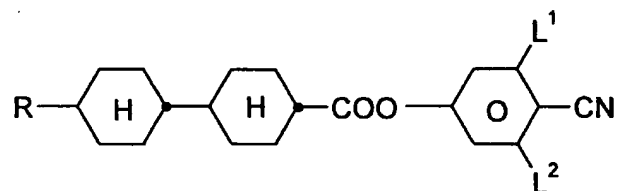
5



IIIf

10

15



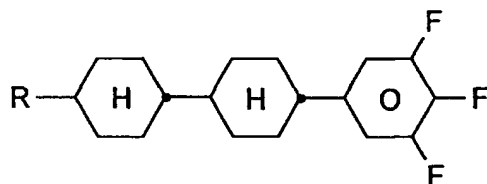
IIIh

20

25

worin R eine der in Formel IIa angegebenen Bedeutungen besitzt und L^1 und L^2 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

3. Flüssigkristallanzeige nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Formel enthält



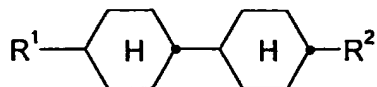
IIc

35

worin R eine der in Formel IIa angegebenen Bedeutungen besitzt.

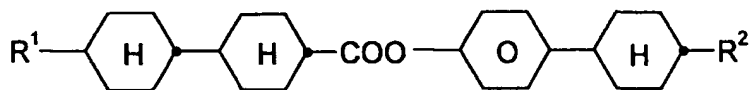
40

4. Flüssigkristallanzeige nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Formel enthält



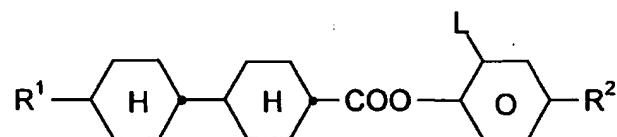
IV6

45



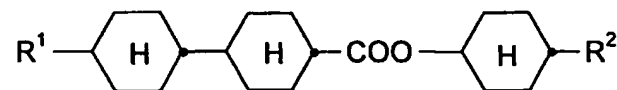
IV25

50



IV32

55



IV33

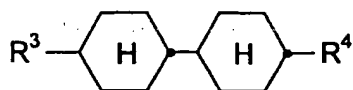
60

worin R^1 und R^2 die für R in Formel IIa angegebene Bedeutung haben, L H oder F bedeutet, und die 1,4-Phenylengruppen in IV25 und IV32 jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein können.

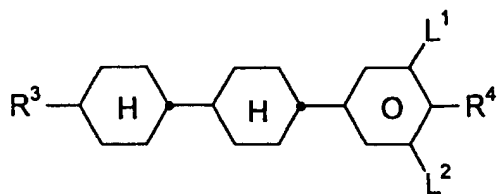
65

5. Flüssigkristallanzeige nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Al-

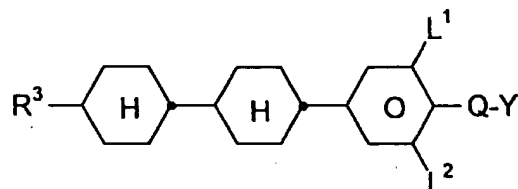
kenylverbindungen der Formeln V-1 bis V-3 enthält



V-1



V-2



V-3

worin L^1 und L^2 die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen und

R^3 eine Alkenylgruppe mit 2 bis 7 C-Atomen,

R^4 eine der für R angegebenen Bedeutungen, oder, falls m 1 ist, gegebenenfalls auch Q-Y,

Q CF_2 , OCF_2 , CFH, OCFH oder eine Einfachbindung,

Y F oder Cl, und

m 0 oder 1 bedeuten.

6. Flüssigkristallanzeige nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens zwei Verbindungen der Formel IIIc und gegebenenfalls zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIIb und/oder IIIf, worin L^1 und/oder L^2 F bedeuten, enthält.

7. Flüssigkristallanzeige nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 45%, insbesondere 8 bis 30% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthält.

8. Flüssigkristallanzeige nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2 bis 50%, insbesondere 5 bis 35% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel IIa enthält.

9. Flüssigkristallmischung der in einem der Ansprüche 1 bis 8 definierten Zusammensetzung.